

# Odporność materiałów ochronnych na substancje chemiczne

## – metodyka badania

W artykule przedstawiono wymagania stawiane materiałom barierowym stosowanym do wytwarzania odzieży, obuwia i rękawic ochronnych na przenikanie substancji chemicznych. Zwrócono uwagę na zachowanie właściwości ochronnych materiałów w warunkach kontaktu wielokrotnego, symulującego w większym stopniu warunki narażenia na chemikalia.

### Resistance of protective materials to chemical substances – research methodology

This paper presents the requirements for barrier materials used in the production of clothing, gloves and boots protecting against permeation by chemical substances. It also discusses the problem of protective materials maintaining their properties under multiple contact conditions, which simulate exposure to chemicals more accurately.



Fot. Jarosław Dąbkiewicz

### Wstęp

Bezpośredni kontakt pracownika ze szkodliwymi substancjami chemicznymi, bez zapewnienia mu odpowiedniego poziomu ochrony, adekwatnego do oszacowanego rodzaju i stopnia narażenia na daną substancję, może stwarzać zagrożenie dla jego zdrowia lub nawet życia.

Zasadnicze wymagania w odniesieniu do środków ochrony indywidualnej, w tym – odzieży chroniącej przed szkodliwymi substancjami chemicznymi, podaje rozporządzenie ministra gospodarki z 21 grudnia 2005 r., (wymagania szczegółowe w odniesieniu do różnych typów odzieży przeciwchemicznej zawarte są w normach przedmiotowych), [1]. Zgodnie z rozdziałem 2. § 9 p. 1. tego dokumentu, producent odzieży ochronnej, wprowadzając wyrób do obrotu, powinien wraz z nim dostarczyć prawidłowo opracowaną instrukcję użytkowania, zawierającą następujące elementy:

- sposób przechowywania, używania, czyszczenia, konserwacji, obsługi i dezynfekcji środków ochrony indywidualnej
- informację o zalecanych przez producenta środkach czyszczących, konserwujących i dezynfekujących
- informację o skuteczności ochrony wynikającej z badań technicznych
- informację o klasie ochrony w odniesieniu do różnych poziomów zagrożeń i związanych z nimi ograniczeń używania środków ochrony indywidualnej
- datę ważności lub okres trwałości środków ochrony indywidualnej lub ich określonych części składowych.

W świetle tych zapisów producent zobowiązany jest do przedstawienia w instrukcji użytkowania szczegółowych informacji odnośnie do poziomów ochrony (klas ochrony), uzyskanych w trakcie badań laboratoryjnych na materiałach zastosowanych do wytworzenia danego wyrobu. Na podstawie uzyskanych

wartości zbadanych parametrów ochronnych deklaruje on bowiem w instrukcji użytkowania przeznaczenie wyrobu do prac na konkretnym stanowisku i w warunkach narażenia na określone substancje chemiczne, z uwzględnieniem rodzaju i stężenia tych substancji.

### Odzież chroniąca przed ciekłymi substancjami chemicznymi

W przypadku odzieży chroniącej przed substancjami chemicznymi typu 1., 2., 3. i 4. (zabezpieczenie przed przenikaniem substancji chemicznych w postaci cieczy i gazów), parametrem charakteryzującym poziom ochrony jest czas przebicia materiału przez substancję chemiczną, określane również jako okres od rozpoczęcia badania do momentu, w którym szybkość przenikania substancji przez badany materiał osiąga wartość  $1 \text{ mg/cm}^2 \times \text{min}$ , zgodnie z PN-EN 6529:2005 [2], czyli wskazuje maksymalny, bezpieczny czas przebywania w odzieży w środowisku danej

Tabela 1. Klasyfikacja odzieży pod względem odporności na przenikanie substancji chemicznych

Table 1. Classification of clothing regarding resistance to permeation of chemical substances

Klasa odporności	Czas przebicia materiału, min
6	> 480
5	> 240
4	> 120
3	> 60
2	> 30
1	> 10

substancji chemicznej. Wyniki takiego badania – zamieszczone w instrukcji użytkowania (najczęściej w formie tabelki) – wskazują, na jakie substancje chemiczne jest odporny materiał zastosowany do wytworzenia danej odzieży.

W zależności od czasu przebicia, materiały stosowane do produkcji odzieży ochronnej charakteryzują się jedną z sześciu klas odporności chemicznej. Ich klasyfikację przedstawiono w tab. 1.

Znajomość czasu przebicia ma znaczenie nadrzędne przy doborze odzieży ochronnej do prac ze szkodliwymi substancjami chemicznymi. Przykład przydzielenia materiałowi odpowiedniej klasy ochrony przed substancjami chemicznymi przedstawiono w tab. 2. Dane te również powinny znaleźć się w instrukcji użytkowania odzieży.

Dotychczas badania czasu przebicia substancji chemicznych przez ochronne materiały barierowe wykorzystywane do wytwarzania odzieży, rękawic i obuwia ochronnego były w Polsce prowadzone w warunkach ciągłego kontaktu substancji z materiałem, w trakcie jedнокrotnego oddziaływania. Jednakże w warunkach rzeczywistego użytkowania wyrobów ochronnych na stanowiskach pracy znacznie częściej spotykana jest sytuacja wielokrotnego (cyklicznego) kontaktu substancji chemicznej z materiałem.

Tabela 2. Przykład czasu przebicia materiału przez substancję chemiczną i klasy ochrony, jakie powinny być umieszczone w instrukcji użytkowania odzieży chroniącej przed substancjami chemicznymi

Table 2. Sample time of permeation of material by a chemical substance and protection classes, which should be listed in instructions for users of clothing protecting against chemical substances

Materiał	Substancja chemiczna użyta do badań	Czas przebicia, w min	Klasa ochrony
Tkanina powleczone kauczukiem butylowym	cykloheksan	30	2
	octan butylu	130	4
	toluen	15	1
	n-heksan	11	1
	96% kwas siarkowy	95	3
	20% kwas siarkowy	490	6

### Metodyka badania odporności materiałów ochronnych na wielokrotne oddziaływanie substancji chemicznych

Komitet CEN/TC 162, zajmujący się problematyką normalizacji odzieży i rękawic ochronnych zauważył problem trwałości właściwości barierowych materiałów po ich wielokrotnym kontakcie z substancjami chemicznymi i uwzględnił go w trakcie weryfikacji PN-EN 6529:2005, rozszerzając ją o metodę badania odporności materiałów ochronnych na ciekłe substancje chemiczne w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego. Stąd też w CIOP-PIB opracowano odpowiednią metodykę badania, symulującą oddziaływanie szkodliwych substancji chemicznych w warunkach wielokrotnego narażenia, przeznaczoną do badania odporności materiałów barierowych stosowanych do wytwarzania odzieży, rękawic i obuwia ochronnego, odpornych na przenikanie ciekłych substancji organicznych. Zasadę badania odporności materiałów na przenikanie substancji chemicznych w warunkach kontaktu wielokrotnego przedstawiono na rysunku.

Podczas badań w warunkach kontaktu wielokrotnego próbka badanego materiału jest ekspozowana na tę samą substancję

chemiczną określoną liczbę razy (tzw. cykli). W chwili napełnienia górnej komory celki<sup>1</sup> po raz pierwszy badaną substancją, rozpoczynany jest pierwszy cykl kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem. Po upływie ustalonego czasu kontaktu, substancja chemiczna jest usuwana z górnej komory, a powierzchnia próbki jest oczyszczana sprężonym powietrzem z pozostałości rozpuszczalnika. Po zakończeniu czyszczenia celka zostaje obrócona do pierwotnego położenia, a górna komora ponownie napełniona substancją chemiczną, co inicjuje kolejny cykl kontaktu. Opisanie czynności przeprowadzane są zgodnie z wybranym wariantem metody wielokrotnego oddziaływania, a zatem każdy cykl wielokrotnego oddziaływania składa się z:

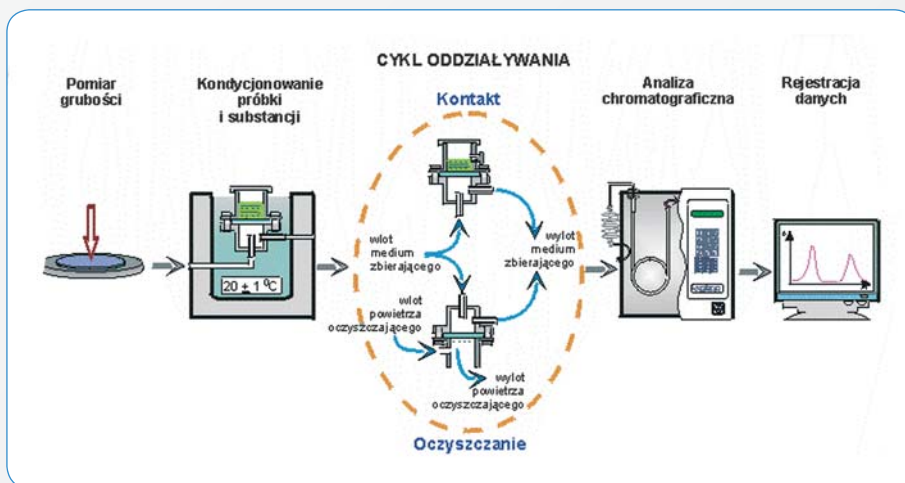
- czasu bezpośredniego kontaktu materiału z substancją
- czasu oczyszczania powierzchni próbki po działaniu substancji.

Korzystając z zaleceń normy PN-EN 6529:2005 opracowano 2 metody wielokrotnego oddziaływania substancji chemicznej na ochronny materiał polimerowy:

**metoda 1:** 8 cykli oddziaływania rozpuszczalnika na materiał, obejmujących 5 min kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem, a następnie 10 min oczyszczania powierzchni próbki po działaniu rozpuszczalnika

**metoda 2:** 4 cykle oddziaływania rozpuszczalnika na materiał, obejmujące 10 min kontaktu próbki z rozpuszczalnikiem, a następnie 20 min oczyszczania powierzchni próbki po działaniu rozpuszczalnika.

Warunki wielokrotnego oddziaływania substancji chemicznej na materiał dobrano tak, aby łączny czas kontaktu i oczyszczania dla obu metod (1 i 2) był taki sam, czyli 40 min bezpośredniego oddziaływania rozpuszczalnika na materiał i 80 min oczyszczania próbki



Rys. Zasada badania odporności materiałów na przenikanie substancji chemicznych w warunkach kontaktu wielokrotnego  
Fig. The principle of testing resistance of materials to permeation by chemical substances under multiple contact conditions

<sup>1</sup> „Celka” oznacza w tekście wyposażenie badawcze, składające się z górnej i dolnej komory, pomiędzy którymi umieszcza się badaną próbkę materiału.



po kontaktach z rozpuszczalnikiem, zróżnicowana jest natomiast liczba cykli (4 lub 8).

Należy podkreślić, że liczba cykli oraz czas kontaktu i czas oczyszczania może być dobrany indywidualnie do potrzeb producenta, przewidującego zastosowanie swoich wyrobów i warunki narażenia.

### Wpływ warunków wielokrotnego oddziaływania substancji chemicznych na właściwości ochronne polimerowych materiałów ochronnych

Badania wpływu zróżnicowanych warunków oddziaływania substancji na właściwości barierowe materiałów polimerowych nie były jak dotąd prowadzone na dużą skalę. W większości dotyczyły one określenia skuteczności procesu dekontaminacji, czyli oczyszczania powierzchni materiału po kontakcie z substancją chemiczną. Badania w tym kierunku prowadził Perkins z zespołem [3]. Sprawdzano przenikanie takich rozpuszczalników, jak acetonitryl, chlorobenzen, heptan, toluen, trichloroetylen, tetrahydrofuran przez materiały wytworzone z kauczuku butylowego, stwierdzając zróżnicowaną odporność na rozpuszczalniki. Perkins ukierunkował swoją pracę na poszukiwanie metody oczyszczania powierzchni próbki IIR po działaniu rozpuszczalnika.

Badania w kierunku porównania parametrów ochronnych materiałów polimerowych poddanych ciągłemu i przerywanemu kontaktowi prowadził także Schwope [4], który stosował ciągły jednokrotny kontakt oraz dwie metody wielokrotnego kontaktu przerywanego, obejmujące cykle złożone z 1 min kontaktów i 15 min przerw oraz cykle 5 min kontaktu i 15 min przerwy, w odniesieniu do układów aceton – kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy oraz tetra chloroetylen – kauczuk naturalny. Eksperymenty wykazały, że szybkość przenikania substancji chemicznych przez materiał była inna w przypadku jednokrotnego kontaktu ciągłego, niż w sytuacji wielokrotnego kontaktu przerywanego.



Fot. Jarosław Dąbkiewicz

Wyniki tych badań wskazują, że czasy przebiecia próbek materiałów dekontaminowanych metodą napowietrzania i mycia detergentem są w niektórych przypadkach znacznie krótsze, niż w odniesieniu do próbek materiału nowego, co pozwala założyć, że ta metoda dekontaminacji nie jest wystarczająca w każdym przypadku.

Problem ten rozwiązali w sposób eksperymentalny Vahdat i Delaney [5], którzy zamiast napowietrzania zastosowali nową metodę dekontaminacji termicznej, polegającą na poddaniu próbek oddziaływaniu podwyższonej temperatury w suszarce laboratoryjnej (do 100 °C). Nowy sposób pozwolił na usunięcie pozostałości zanieczyszczeń z próbek kauczuków, gdyż wyznaczone czasy przebiecia były zbliżone dla materiałów nowych i poddanych termicznej dekontaminacji [3].

Z kolei badania przeprowadzone w CIOP-PIB wykazały, że oddziaływanie rozpuszczalnika niepolarnego (cykloheksan) na materiały z kauczuku butylowego w warunkach kontaktu wielokrotnego było znacznie mniej korzystne, niż oddziaływanie w warunkach kontaktu ciągłego. Różnice czasu przebiecia pomiędzy kontaktem ciągłym a wielokrotnym wynosiły od 15 do nawet 300%. Odwrotne zjawisko wystąpiło w przypadku przenikania cieczy polarnej (octan butylu), gdzie czas przebiecia w warunkach kontaktu ciągłego był kilkukrotnie większy dla wszystkich wulkanizatów IIR niż w warunkach oddziaływania wielokrotnego.

Materiały wytworzone z uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego charakteryzowały się lepszymi właściwościami barierowymi w warunkach oddziaływania wielokrotnego niż w warunkach kontaktu ciągłego. Różnice czasu przebiecia wulkanizatów przez octan butylu w warunkach kontaktu ciągłego i wielokrotnego wynosiły od dwóch do czterech razy, w zależności od rodzaju napełniacza, a w przypadku przenikania cykloheksanu były mniejsze i kształtowały się na poziomie 10-20% [6-8].

### Podsumowanie

Opracowana metodyka dotycząca badania odporności materiałów ochronnych na przenikanie rozpuszczalników organicznych w warunkach wielokrotnego kontaktu przerywanego może być wykorzystana przez producentów lub dystrybutorów odzieży, rękawic lub obuwia chroniącego przed ciekłymi organicznymi substancjami chemicznymi w celu sprecyzowania zapisów instrukcji użytkowania. Uzupełnienie to dotyczy obszaru wielokrotnego zastosowania tych wyrobów w sytuacji narażenia na kontakt z chemikaliami i zachowania przez nie właściwości ochronnych. Producenci wyrobów ochronnych wykonanych z polimerowych materiałów barierowych mogą skorzystać z tej

metodyki i rozszerzyć zakres badań swoich wyrobów, przeprowadzając je zarówno w warunkach kontaktu ciągłego, jak i wielokrotnego, w większym stopniu odpowiadającego rzeczywistemu narażeniu na chemikalia.

Informacje z badań można zamieścić w instrukcji użytkowania, uściślając w ten sposób dane na temat poziomu ochrony materiału w przypadku wielokrotnego kontaktu. Jest to spójne z rozporządzeniem ministra gospodarki z 21 grudnia 2005 r., mówiącym o nałożonym na producenta obowiązku podawania okresu trwałości środków ochrony indywidualnej w dostarczonej instrukcji, jeżeli stopień starzenia może mieć poważny wpływ na ich właściwości ochronne [1].

W ostatnim okresie widoczny jest pewien ogólny trend dotyczący zwracania uwagi na trwałość parametrów ochronnych materiałów stosowanych do wyrobu odzieży ochronnej po wielokrotnym użytkowaniu. Dotyczy to także innych rodzajów materiałów niż chroniące przed substancjami chemicznymi, a mianowicie materiałów o cechach odporności na zapalenia lub o właściwościach antyelektrostatycznych.

### PIŚMIENNICTWO

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. (DzU z 2004 r., nr 204, poz. 2087 oraz z 2005 r. nr 64, poz. 565) w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej
- [2] PN-EN 6529:2005: *Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi. Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów.*
- [3] J. L. Perkins, J. S. Johnson, P. M. Swearingen, C. P. Sackett, S. C. Weaver *Residual spilled solvents in butyl protective clothing and usefulness of decontamination procedures.* "Appl. Ind. Hyg." 2 (5)1987, pp.179-182
- [4] A. Schwope, R. Goydan, T. Carroll *Test methods development for assessing the barrier effectiveness of protective clothing materials.* Third Scandinavian Symposium on Protective Clothing Against Chemicals and Other Health Risks (NOKEBETEF III) Lyngby/Kopenhaga (Dania), 1989, materiały konferencyjne
- [5] N. Vahdat, R. Delaney *Decontamination of chemical protective clothing.* "Am. Ind. Hyg. Assoc. J.", 50 (3) 1989, pp. 152-156
- [6] S. Krzemińska, W. M. Rzymiski *Wpływ warunków oddziaływania rozpuszczalników organicznych na barierowość wulkanizatów kauczuku butylowego.* „Polimery” 53 (4) 2008, pp. 60-66
- [7] S. Krzemińska, W. M. Rzymiski *Effect of multiple exposure of solvents on protective properties of cured butyl rubber.* „Przemysł Chemiczny” (w druku)
- [8] S. Krzemińska, W. M. Rzymiski *Wpływ warunków oddziaływania rozpuszczalników organicznych na właściwości ochronne usieciowanego uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego.* „Polimery” (w druku)

*Publikacja opracowana na podstawie wyników I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2008-2010 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.*